

Rec'd PCT/PTO 27 JAN 2005

10/523070  
PCT/JP 2004/001208

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

05.2.2004

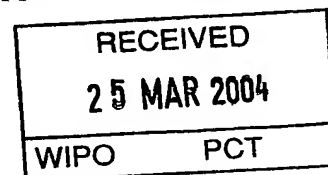
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月14日

出願番号  
Application Number: 特願2003-196461  
[ST. 10/C]: [JP 2003-196461]

出願人  
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

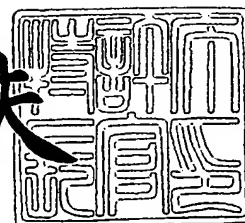


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3019602

【書類名】 特許願

【整理番号】 D1-2003-04

【提出日】 平成15年 7月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 八木 裕

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 木原 健

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 鈴木 綱一

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100095463

【弁理士】

【氏名又は名称】 米田 潤三

【電話番号】 03-3255-7888

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098006

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 皿田 秀夫

【電話番号】 03-3255-7888

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066213

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717238

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素製造用のマイクロリアクターおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、

触媒を担持した微細溝部を一方の面に備えた複数の金属基板を、前記微細溝部形成面が同一方向となるように多段に積み重ね、各段の金属基板の前記微細溝部を連絡するための貫通孔を各金属基板に備え、少なくとも 1 個の金属基板は前記微細溝部が形成されていない面に絶縁膜を介して設けられた発熱体を備え、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板にガス排出口を有するカバー部材を接合して備えることを特徴とするマイクロリアクター。

【請求項 2】 前記金属基板は Al 基板、Cu 基板、ステンレス基板のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 3】 前記絶縁膜は前記金属基板を陽極酸化して形成した金属酸化膜であることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 4】 前記微細溝部内にも前記金属酸化膜が形成されていることを特徴とする請求項 3 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 5】 前記金属基板は Al 基板であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 6】 前記発熱体は多段の最外部に位置する金属基板に設けられており、前記発熱体の電極および該金属基板の貫通孔の開口を露出させて前記発熱体を覆うように発熱体保護層を備えることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

【請求項 7】 前記金属基板が 2 個からなる 2 段積み重ね構造であり、1 段目では原料の混合と、混合された原料の気化と、混合気体の改質が行われ、2 段目では改質された気体からの不純物の除去が行われることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

【請求項 8】 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、

前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、

少なくとも 1 個の前記金属基板の前記微細溝部が形成されていない面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、

複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、

前記複数の金属基板を多段に積み重ねる際に接合される部位の前記金属酸化膜を除去する工程と、

前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有することを特徴とするマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 9】 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、

前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、

少なくとも 1 個の前記金属基板の前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、

複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、

前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有することを特徴とするマイクロリアクターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素製造用改質器に使用するマイクロリアクター、特にメタノール等の原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターと、このマイクロリアクターの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

【特許文献1】 特開2002-252014号公報

近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネルギー効率が高いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコージェネレーションシステムにおいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇宙開発や海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分散電源用途への開発が進んでおり、また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

## 【0003】

燃料電池の中で、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素ガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて電気を取り出す燃料電池は、一般に炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素ガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体等で構成される。

メタノール等を原料として水蒸気改質により水素ガスを得るための改質器では、主にCu-Zn系触媒を使用し、吸熱反応により原料の水蒸気改質が行われる。産業用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われることがないため、改質器の温度変動は生じにくい。しかし、自動車用や携帯機器用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われるため、停止状態から始動したときの改質器の立ち上がりが速い（メタノールの水蒸気改質温度に達するまでの時間が短い）ことが要求される。

一方、特に携帯機器用では、燃料電池の小型化が必須であり、改質器の小型化が種々検討されている。例えば、シリコン基板やセラミックス基板にマイクロチャネルを形成し、このマイクロチャネル内に触媒を担持したマイクロリアクターが開発されている（特許文献1）。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のマイクロリアクターは、熱の利用効率が悪く、停止状態

から始動したときの改質器の立ち上がり速度が遅いという問題があった。また、マイクロマシーンによる加工等を必要とし、製造コストが高いという問題もあった。さらに、携帯機器用の燃料電池では、マイクロリアクターに許容されるスペースの制限が厳しく、更なる小型化が強く要望されている。

本発明は上述のような事情に鑑みてなされたものであり、小型で高効率の水素製造用改質器を可能とするマイクロリアクターと、このマイクロリアクターを簡便に製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、触媒を担持した微細溝部を一方の面に備えた複数の金属基板を、前記微細溝部形成面が同一方向となるように多段に積み重ね、各段の金属基板の前記微細溝部を連絡するための貫通孔を各金属基板に備え、少なくとも1個の金属基板は前記微細溝部が形成されていない面に絶縁膜を介して設けられた発熱体を備え、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板にガス排出口を有するカバー部材を接合して備えるような構成とした。

#### 【0006】

本発明の他の態様として、前記金属基板はAl基板、Cu基板、ステンレス基板のいずれかであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記絶縁膜は前記金属基板を陽極酸化して形成した金属酸化膜であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記微細溝部内にも前記金属酸化膜が形成されているような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属基板はAl基板であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記発熱体は多段の最外部に位置する金属基板に設けられており、前記発熱体の電極および該金属基板の貫通孔の開口を露出させて前記発熱体を覆うように発熱体保護層を備えるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属基板が2個からなる2段積み重ね構造であ

り、1 段目では原料の混合と、混合された原料の気化と、混合気体の改質が行われ、2 段目では改質された気体からの不純物の除去が行われるような構成とした。

#### 【0007】

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、少なくとも 1 個の前記金属基板の前記微細溝部が形成されていない面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、前記複数の金属基板を多段に積み重ねる際に接合される部位の前記金属酸化膜を除去する工程と、前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有するような構成とした。

#### 【0008】

さらに、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、少なくとも 1 個の前記金属基板の前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有するような構成とした。

上記のような本発明では、多段に積み重ねた各金属基板の微細溝部にて、原料の混合、気化、混合気体の改質、不純物除去が行われ、スペースの有効利用が可能となり、また、金属基板の熱伝導率が高く、熱容量が小さいので、発熱体から担持触媒へ熱が高効率で伝達される。



## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

マイクロリアクター

図1は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図2は図1に示されるマイクロリアクターのII-II線における拡大縦断面図であり、図3は図1に示されるマイクロリアクターのIII-III線における拡大縦断面図である。

## 【0010】

図1乃至図3において、本発明のマイクロリアクター1は、金属基板2と金属基板12とが接合された2段構造である。1段目の金属基板2は、一方の面2aに形成された微細溝部3と、この微細溝部3の所定箇所に開口をもつ貫通孔9と、この貫通孔9内部と微細溝部3内部および金属基板2の他方の面2bと側面2cに形成された金属酸化膜からなる絶縁膜4と、金属基板2の表面2b上に絶縁膜4を介して設けられた発熱体5と、微細溝部3内に担持された触媒C1と、を備えている。また、発熱体5には電極6、6が形成され、この電極6、6が露出するような電極開口部7a、7aと、上記の貫通孔9の開口が露出するような開口部7bを有する発熱体保護層7が、発熱体5を覆うように設けられている。

一方、2段目の金属基板12は一方の面12aに形成された微細溝部13と、この微細溝部13の所定箇所に開口をもつ貫通孔19と、この貫通孔19内部と微細溝部13内部および金属基板12の側面12cに形成された金属酸化膜からなる絶縁膜14と、微細溝部13内に担持された触媒C2と、微細溝部13を覆うように面12aに接合されたカバー部材18を備えている。このカバー部材18には、ガス排出口18aが設けられている。

## 【0011】

図4は、図1に示されるマイクロリアクター1において、発熱体保護層7を剥離した状態を示す斜視図である。図4に示されるように、発熱体5は金属基板2の表面2b上に絶縁層4を介して設けられている。そして、発熱体保護層7の開口部7bが原料導入口となる。尚、貫通孔9を囲むように発熱体5を設けてもよ

い。

#### 【0012】

図5は、図1に示されるマイクロリアクター1を構成する1段目の金属基板2の微細溝部3形成面側を示す斜視図である。図5に示されるように、微細溝部3は櫛状のリブ2A、2Bを残すように形成され、端部3aから端部3bまで連続する形状である。そして、微細溝部3に端部3aには、貫通孔9の開口が露出している。

#### 【0013】

また、図6は、図1に示されるマイクロリアクター1を構成する2段目の金属基板12の微細溝部13形成面側を示す斜視図である。図6に示されるように、微細溝部13は櫛状のリブ12A、12Bを残すように形成され、端部13aから端部13bまで連続する形状である。そして、微細溝部13の端部13aには、貫通孔19の開口が露出しており、この貫通孔19の他方の開口は、2段積層構造において上記の金属基板2の微細溝部3の端部3bに位置している。また、マイクロリアクター1では、カバー部材18のガス排出口18aが微細溝部13の端部13bに位置している。これにより、図3に矢印aで示されるように、原料導入口である発熱体保護層7の開口部7bから1段目の金属基板2の貫通孔9を経由して端部3aから微細溝部3を流れ、端部3bから2段目の金属基板12の貫通孔19を経由して端部13aから微細溝部13を流れ、端部13bからガス排出口18aを通過して外部に至るまでの連続した流路が構成される。

#### 【0014】

本発明のマイクロリアクター1を構成する金属基板2、12は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜4、14）を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることでできる。これらの金属の中で、特にAlが加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。金属基板2、12の厚みは、マイクロリアクター1の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部3、13の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000μm程度の範囲で設定す

ることができる。

#### 【0015】

このような金属基板 2, 12 への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜 4, 14）の形成は、金属基板 2, 12 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜 4, 14）の厚みは、例えば、5～150  $\mu\text{m}$  程度の範囲で設定することができる。

金属基板 2, 12 に形成される微細溝部 3, 13 は、図 5、図 6 に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部 3, 13 内に担持する触媒 C1、C2 の量が多くなり、かつ、原料が触媒 C1、C2 と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。通常、微細溝部 3, 13 の深さは 50～1000  $\mu\text{m}$  程度の範囲内、幅は 50～1000  $\mu\text{m}$  程度の範囲内で設定することができ、流路長は 30～400 mm 程度の範囲とすることができる。

#### 【0016】

本発明では、微細溝部 3, 13 内部にも金属酸化膜からなる絶縁膜 4, 14 が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒 C1、C2 の担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒 C1、C2 としては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。例えば、1 段目の金属基板 2 の微細孔部 3 において原料の混合と、混合された原料の気化、および、混合気体の改質を行い、2 段目の金属基板 12 の微細孔部 13 において改質気体からの不純物除去を行う場合、触媒 C1 として  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  等、触媒 C2 として  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  等を使用することができる。

#### 【0017】

本発明のマイクロリアクター 1 を構成する発熱体 5 は、吸熱反応である原料の水蒸気改質に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr 合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の材質を使用することができる。この発熱体 5 は、例えば、幅 10～200  $\mu\text{m}$  程度の細線を、微細溝部 3 が形成されている領域に相当する金属基板面 2b（絶縁膜 4）上

の領域全面であって、貫通孔 9 を塞がないように引き回した形状とすることができる。尚、本実施形態のように発熱体を 1 つの金属基板のみに設ける場合、混合気体の改質を行う金属基板に設けることが好ましい。

このような発熱体 5 には、通電用の電極 6, 6 が形成されている。通電用の電極 6, 6 は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag 等の導電材料を用いて形成することができる。

#### 【0018】

発熱体保護層 7 は、上記の電極 6, 6 を露出させるための電極開口部 7 a, 7 a と、上記の貫通孔 9 の開口を露出させるための開口部 7 b を有し、発熱体 5 を覆うように配設されている。この発熱体保護層 7 は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層 7 の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、2 ~ 25  $\mu\text{m}$  程度の範囲で設定することができる。

本発明のマイクロリアクター 1 を構成するカバー部材 18 は、Al 合金、Cu 合金、ステンレス材料等を使用することができる。また、カバー部材 18 の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができ、例えば、20 ~ 400  $\mu\text{m}$  程度の範囲で設定することができる。カバー部材 18 が備えるガス排出口 18 a は、金属基板 12 に形成された微細溝部 13 の流路の端部 13 b に位置するように設けられている。

#### 【0019】

図 7 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図 2 相当の縦断面図である。図 7 において、本発明のマイクロリアクター 1' は、金属基板 2' と金属基板 12' とが接合された 2 段構造であり、1 段目の金属基板 2' は、一方の面 2' a に形成された微細溝部 3 と、この微細溝部 3 の所定箇所に開口をもつ貫通孔 9 (図示せず) と、金属基板 2' の他の面 2' b に形成された絶縁膜 4' と、金属基板 2' の表面 2' b 上に絶縁膜 4' を介して設けられた発熱体 5 と、微細溝部 3 内に担持された触媒 C 1 と、を備えている。また、発熱体 5 には電極 6, 6 が形成され、この電極 6, 6 が露出するような電極開口部 7 a, 7 a と、上記の貫通孔 9 の開口が露出するような開口部 7 b (図示せず) を有する発熱体

保護層 7 が、発熱体 5 を覆うように設けられている。

#### 【0020】

一方、2 段目の金属基板 12' は一方の面 12' a に形成された微細溝部 13 と、この微細溝部 13 の所定箇所に開口をもつ貫通孔 19（図示せず）と、微細溝部 13 内に担持された触媒 C 2 と、微細溝部 13 を覆うように面 12' a に接合されたカバー部材 18 を備えている。カバー部材 18 には、ガス排出口 18 a が設けられている。

このようなマイクロリアクター 1' は、金属部材 2' , 12'、絶縁層 4' , 14' が異なる点、および、微細溝部 3, 13 内、貫通孔 9, 19 内に金属酸化膜（絶縁層 4, 14）が形成されていない点を除いて、上述のマイクロリアクター 1 と同様であり、同じ構成部材には同じ部材番号を付し、説明は省略する。

#### 【0021】

本発明のマイクロリアクター 1' を構成する金属基板 2' , 12' は、Al 基板、Cu 基板、ステンレス基板等のいずれかを使用することができる。また、金属基板 2' , 12' の厚みは、マイクロリアクター 1' の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 3 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000  $\mu$ m 程度の範囲で設定することができる。

金属基板 2' の面 2' b に形成された絶縁膜 4' は、例えば、ポリイミド、セラミック（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>）等により形成されたものとすることができる。このような絶縁膜 4' の厚みは、使用する材料の特性等を考慮して適宜設定ことができ、例えば、1～30  $\mu$ m 程度の範囲で設定することができる。

#### 【0022】

上述のような本発明のマイクロリアクター 1, 1' は、2 段に積み重ねた各金属基板 2, 12 や 2' 12' の触媒を担持した微細溝部 3, 13 で、原料の混合、気化、混合気体の改質、不純物除去の一連の操作を行うことができ、カバー部材 18 のガス排出口 18 a から高純度の水素ガスを得ることができる。このため、複数のマイクロリアクターを接続管で接続する場合に比べて、スペース効率が大幅に向上する。また、金属基板 2, 2' , 12, 12' を使用しており、これ

らはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体 5 から担持触媒 C 1、C 2 へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、3 段以上の多段構造としてもよく、この場合、発熱体は少なくとも混合気体の改質を行う金属基板に設けることが好ましい。

### 【0023】

#### マイクロリアクターの製造方法

図 8 乃至図 12 は、上述のマイクロリアクター 1 を例とした本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。尚、各図は図 2、図 3 に相当する位置での断面形状で示している。

本発明の製造方法では、まず、金属基板 2 の一方の面 2 a に微細溝部 3 を形成するとともに、貫通孔 9 を形成する（図 8（A）、図 8（B））。この微細溝部 3 は、金属基板 2 の面 2 a に微細溝部 3 に対応した所定の開口パターンを有するレジストを形成し、金属基板 2 の面 2 b に貫通孔 9 を形成するための開口パターンを有するレジストを形成する。そして、このレジストをマスクとしてウエットエッチングにより櫛状のリブ 2 A、2 B を残すように面 2 a 側から金属基板 2 をハーフエッチングして微細溝部 3 を形成し、同時に両面エッチングによって貫通孔 9 を形成することができる。したがって、マイクロマシーンによる加工は不要となる。使用する金属基板 2 の材質は、次の陽極酸化工程で陽極酸化が可能な Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることできる。

### 【0024】

次に、微細溝部 3 と貫通孔 9 を形成した金属基板 2 を陽極酸化して、微細溝部 3 内部と貫通孔 9 内部を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜 4）を形成する（図 8（C）、図 8（D））。この金属酸化膜（絶縁膜 4）の形成は、金属基板 2 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。

## 【0025】

次いで、微細溝部 3 が形成されていない金属基板 2 の面 2 b の金属酸化膜（絶縁膜 4）上に、貫通孔 9 を塞がないように発熱体 5 を設け、さらに、通電用の電極 6、6 を形成する（図 9（A）、図 9（B））。発熱体 5 は、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr 合金）、W、Mo 等の材質を使用して形成することができる。発熱体 5 の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法等を挙げることができる。

また、通電用の電極 6、6 は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag 等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

## 【0026】

次に、電極 6、6 と貫通孔 9 が露出するように発熱体保護層 7 を発熱体 5 上に形成する（図 9（C）、図 9（D））。発熱体保護層 7 は、ポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部 7 a、7 a と開口部 7 b を有するパターンで形成することができる。

次いで、微細溝部 3 内に触媒 C 1 を担持させる（図 10（A）、図 10（B））。この触媒担持は、金属基板 2 の微細溝部 3 が形成されている面 2 a を、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板 2 を研磨して、金属基板 1 2 との接合面となる金属基板 2 の面 2 a を露出させる（図 10（C）、図 10（D））。

## 【0027】

一方、上記の金属基板 2 と同様に、金属基板 1 2 の一方の面 1 2 a に微細溝部 1 3 を形成するとともに、貫通孔 1 9 を形成する（図 11（A）、図 11（B））。次いで、微細溝部 1 3 と貫通孔 1 9 を形成した金属基板 1 2 を陽極酸化して、微細溝部 1 3 内部と貫通孔 1 9 内部を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜 1 4）を

形成する(図11(C)、図11(D))。

次いで、微細溝部13内に触媒C2を担持させる(図12(A)、図12(B))。この触媒担持は、金属基板12の微細溝部13が形成されている面12aを、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板12の両面を研磨して、カバー部材18との接合面となる金属基板12の面12aと、金属基板2との接合面となる金属基板12の面12bを露出させる(図12(C)、図12(D))。

#### 【0028】

次いで、上述の金属基板2の面2aと金属基板12の面12bとを接合し、さらに、カバー部材18を金属基板面12aに接合して本発明のマイクロリアクター1を得ることができる。カバー部材18は、Al合金、Cu合金、ステンレス材料等を使用することができる。金属基板2と金属基板12の接合、および、金属基板12とカバー部材18との接合は、例えば、拡散接合等により行うことができる。尚、この接合の際、金属基板12の貫通孔19が金属基板2に形成された微細溝部3の流路の端部3bに一致し、カバー部材18に設けられているガス排出口18aが、金属基板12に形成された微細溝部13の流路の端部13bに一致するように位置合わせをする。

#### 【0029】

図13および図14は、上述のマイクロリアクター1'を例とした本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図13および図14において、本発明の製造方法では、まず、金属基板2'の一方の面2'aに微細溝部3と貫通孔9(図示せず)を形成する(図13(A))。金属基板2'は、Al基板、Cu基板、ステンレス基板等のいずれかを使用することができる。この微細溝部3と貫通孔9の形成は、上述の金属基板2への微細溝部3と貫通孔9の形成と同様にして行うことができる。

#### 【0030】

次に、微細溝部3が形成されていない金属基板2'の面2'b上に、貫通孔9(図示せず)を塞がないように絶縁膜4'を形成する(図13(B))。この絶縁膜4'は、例えば、ポリイミド、セラミック( $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ )等を用い



て形成することができる。絶縁膜 4' の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形成し、硬化させることにより行うことができる。

次いで、絶縁膜 4' 上に発熱体 5 を設け、さらに、通電用の電極 6, 6 を形成する (図 13 (C))。このような発熱体 5、電極 6, 6 の形成は、上述のマイクロリアクター 1 の製造方法と同様に行うことができる。

#### 【0031】

次に、電極 6, 6 と貫通孔 9 (図示せず) が露出するように発熱体保護層 7 を発熱体 5 上に形成する (図 13 (D))。この発熱体保護層 7 の形成は、上述のマイクロリアクター 1 の製造方法と同様に行うことができる。

次いで、微細溝部 3 内に触媒 C 1 を担持させる (図 14 (A))。この触媒担持は、金属基板 2' の微細溝部 3 が形成されている面 2' a を、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板 2' を研磨して、金属基板 1 2' と接合される金属基板面 2' a を露出させる (図 14 (B))。

#### 【0032】

一方、上記の金属基板 2' と同様に、金属基板 1 2' の一方の面 1 2' a に微細溝部 1 3 を形成するとともに、貫通孔 1 9 (図示せず) を形成し、次いで、微細溝部 1 3 内に触媒 C 2 を担持させ、金属基板 1 2' を研磨して、カバー部材 1 8 との接合面となる金属基板 1 2' の面 1 2' a と、金属基板 2' との接合面となる金属基板 1 2' の面 1 2' b を露出させる (図 14 (C))。

次いで、上述の金属基板 2' の面 2' a と金属基板 1 2' の面 1 2' b とを接合し、さらに、カバー部材 1 8 を金属基板面 1 2' a に接合して本発明のマイクロリアクター 1' を得ることができる (図 14 (D))。この金属基板 2' と金属基板 1 2' との接合、および、金属基板 1 2' とカバー部材 1 8 との接合は、上述のマイクロリアクター 1 の製造方法と同様に行うことができる。

#### 【0033】

このような本発明のマイクロリアクター製造方法では、金属基板を使用するの

で、微細溝部の形成でマイクロマシーン加工を行う必要がなく、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行うことができ、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。

尚、上述のマイクロリアクター製造方法の実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0034】

##### 【実施例】

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

##### 〔1段目の金属基板の作製〕

基材として厚み1000 $\mu$ mのステンレス基板（SUS304、250mm×250mm）を準備し、このステンレス基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFPR）をディップ法により塗布（膜厚7 $\mu$ m（乾燥時））した。次に、ステンレス基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅1500 $\mu$ mのストライプ状の遮光部がピッチ2000 $\mu$ mで左右から交互に突出（突出長30mm）した形状のフォトマスクを配し、また、他方のレジスト塗膜上に開口径800 $\mu$ mの円形開口を有するフォトマスクを配し、これらのフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、ステンレス基板の一方の面には、幅500 $\mu$ mのストライプ状の開口部がピッチ2000 $\mu$ mで配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。また、ステンレス基板の他方の面には、開口径800 $\mu$ mの円形開口を有するレジストパターンが形成された。この円形開口は、反対面のストライプ状開口部の所定部位に対応する位置であった。

#### 【0035】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でステンレス基板をエッチングした。このエッチングは、ステンレス基板の一方の面からハーフエッチングにより微細溝部を形成し、他方の面からのエッチングにより貫通孔を形成するものであり、エッチングに要した時間は25分間であった。

（エッチング条件）

・温度 : 80℃

・エッチング液 (塩化第二鉄溶液) 比重 : 4.5 ボーメ (° B' e)

#### 【0036】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、ステンレス基板の一方の面に、幅1000μm、深さ650μm、長さ30mmのストライプ形状の微細溝が2000μmのピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような (図5に示されるような) 微細溝部 (流路長300mm) が形成された。また、この連続する微細溝部の端部には、図5に示されるように、形成された貫通孔の開口が位置するものであった。

#### 【0037】

次に、微細溝部が形成されていないステンレス基板面に、絶縁膜用塗布液としてポリイミド前駆体溶液 (東レ (株) 製フォトニース) をスクリーン印刷により上記の貫通孔を塞がないように印刷し、350℃で硬化させて厚み20μmの絶縁膜を形成した。

次いで、ステンレス基板の絶縁膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、200℃で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100μmの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域 (35mm×25mm) 全面を覆うように、かつ、貫通孔を塞がないように、絶縁膜上に線間隔100μmで引き回した形状とした。

(発熱体用ペーストの組成)

・カーボン粉末	...	20重量部
・微粉末シリカ	...	25重量部
・キシレンフェノール樹脂	...	36重量部
・ブチルカルビトール	...	19重量部

#### 【0038】

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に電極 (0.5mm×0.5mm) を形成した。

(電極用ペーストの組成)

- ・銀めっき銅粉末 … 90 重量部
- ・フェノール樹脂 … 6.5 重量部
- ・ブチルカルビトール … 3.5 重量部

**【0039】**

次に、発熱体上に形成された2個の電極と、貫通孔の開口を露出するように、下記組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み  $20\mu\text{m}$ ）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

- ・樹脂分濃度 … 30 重量部
- ・シリカフィラー … 10 重量部
- ・ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン） … 60 重量部

**【0040】**

次いで、ステンレス基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（10分間）し、その後、 $250^{\circ}\text{C}$ 、6時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

（触媒水溶液の組成）

- ・A l … 41.2 重量%
- ・C u … 2.6 重量%
- ・Z n … 2.8 重量%

次に、ステンレス基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してステンレス基板面を露出させた。これにより、1段目の金属基板を準備した。

**【0041】**

〔2段目の金属基板の作製〕

一方、上記と同じステンレス基板を準備し、このステンレス基板の両面に上記と同様に感光性のレジスト塗布膜を形成した。次に、ステンレス基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅  $1500\mu\text{m}$  のストライプ状の遮光部がピッチ  $2000\mu\text{m}$  で左右から交互に突出（突出長  $30\text{mm}$ ）した形状のフォトマスクを配し、また、他方のレジスト塗膜上に開口径  $800\mu\text{m}$  の円形開口を有するフォトマスクを配し、これらのフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し

、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、ステンレス基板の一方の面には、幅  $500\ \mu\text{m}$  のストライプ状の開口部がピッチ  $2000\ \mu\text{m}$  で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。また、ステンレス基板の他方の面には、開口径  $800\ \mu\text{m}$  の円形開口を有するレジストパターンが形成された。この円形開口は、反対面のストライプ状開口部の所定部位に対応する位置であった。

#### 【0042】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、上記と同様の条件でステンレス基板をエッチングした。このエッチングは、ステンレス基板の一方の面からハーフエッチングにより微細溝部を形成し、他方の面からのエッチングにより貫通孔を形成するものであり、エッチングに要した時間は25分間であった。

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、ステンレス基板の一方の面に、幅  $1000\ \mu\text{m}$ 、深さ  $650\ \mu\text{m}$ 、長さ  $30\text{mm}$  のストライプ形状の微細溝が  $2000\ \mu\text{m}$  のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような（図6に示されるような）微細溝部（流路長  $300\text{mm}$ ）が形成された。また、この連続する微細溝部の端部には、図6に示されるように、形成された貫通孔の開口が位置するものであった。

#### 【0043】

次いで、ステンレス基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（10分間）し、その後、 $500^\circ\text{C}$ 、1時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

（触媒水溶液の組成）

・ Pt	...	0.4 重量%
・ Fe	...	0.2 重量%
・ モルデナイト $[\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$	...	9.4 重量%

次に、ステンレス基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してステンレス基板面を露出させた。これにより、2段目の金属基板を準備した。

#### 【0044】

### [接合工程]

上記の 1 段目の金属基板の微細溝部形成面と、2 段目の微細溝部形成面の反対面とを下記の条件で拡散接合した。この接合の際、2 段目の金属基板の貫通孔が、1 段目の金属基板に形成された微細溝部の流路の端部（1 段目の金属基板における貫通孔が形成されている端部とは異なる端部）に一致するように位置合わせを行った。

#### (拡散接合条件)

- ・ 雰囲気 : 真空中
- ・ 接合温度 : 1000℃
- ・ 接合時間 : 12 時間

#### 【0045】

次いで、カバー部材として、厚み 0.3 μm のステンレス板を 2 段目の金属基板面の微細溝部形成面に下記の条件で拡散接合した。このステンレス板には、1ヶ所の開口部（ガス排出口：開口部の寸法は 0.6 mm×0.6 mm）が設けられており、この開口部が 2 段目の金属基板に形成された微細溝部の流路の端部（2 段目の金属基板における貫通孔が形成されている端部とは異なる端部）に一致するように位置合わせを行った。

#### (拡散接合条件)

- ・ 雰囲気 : 真空中
- ・ 接合温度 : 1000℃
- ・ 接合時間 : 12 時間

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

#### 【0046】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、多段に積み重ねた各金属基板の触媒を担持した微細溝部で、原料の混合、気化、混合気体の改質、不純物除去を行うことができ、カバー部材のガス排出口から高純度の水素ガスを得ることができるため、複数のマイクロリアクターを接続管で接続する場合に比べて、スペース効率の高い水素製造用改質器が可能となる。また、マイクロリアクターを構成する金

属基板が、シリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体から担持触媒へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。さらに、金属基板への微細溝部の形成は、マイクロマシニングによる加工を必要とせず、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行えるので、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

【図 2】

図 1 に示されるマイクロリアクターの II-II 線における拡大縦断面図である。

【図 3】

図 1 に示されるマイクロリアクターの III-III 線における拡大縦断面図である。

。

【図 4】

図 1 に示されるマイクロリアクター 1 において、発熱体保護層 7 を剥離した状態を示す斜視図である。

【図 5】

図 1 に示されるマイクロリアクターの 1 段目の金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

【図 6】

図 1 に示されるマイクロリアクターの 2 段目の金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

【図 7】

本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図 2 相当の縦断面図である。

【図 8】

本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

**【図 9】**

本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

**【図 10】**

本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

**【図 11】**

本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

**【図 12】**

本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

**【図 13】**

本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

**【図 14】**

本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

**【符号の説明】**

- 1, 1' …マイクロリアクター
- 2, 2', 12, 12' …金属基板
- 3, 13 …微細溝部
- 4, 14 …絶縁膜（金属酸化膜）
- 4' …絶縁膜
- 5 …発熱体
- 6 …電極
- 7 …発熱体保護層
- 9, 19 …貫通孔
- 18 …カバー部材



1 8 a …ガス排出口

C 1, C 2 …触媒

【書類名】

図面

【図 1】

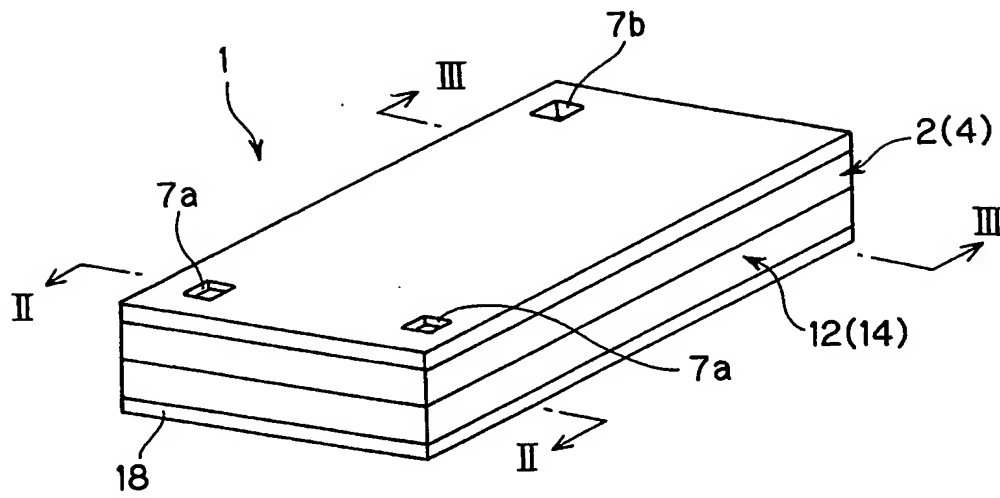


FIG. 1

【図 2】

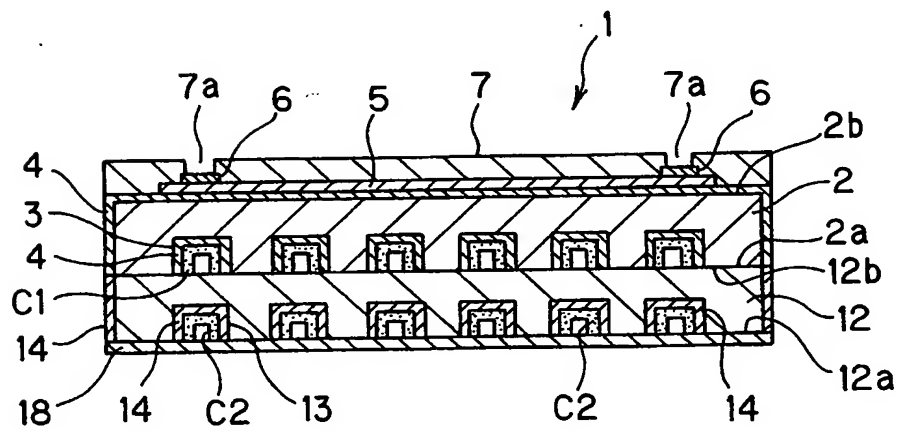


FIG. 2

【図 3】

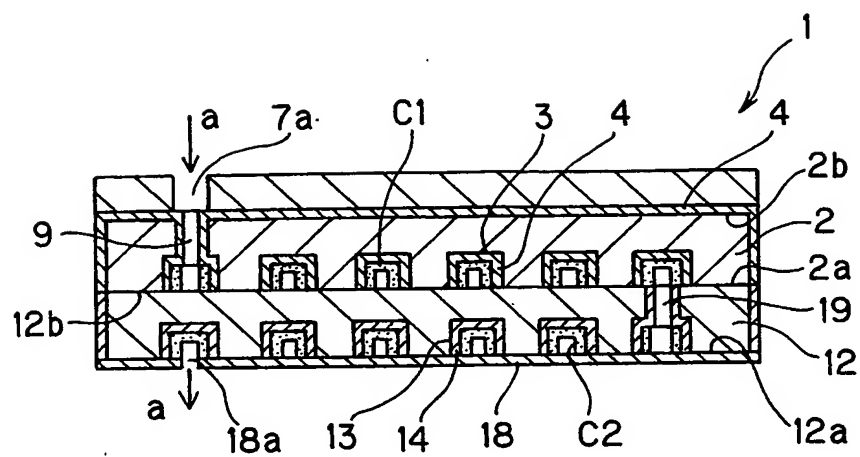


FIG. 3

【図 4】

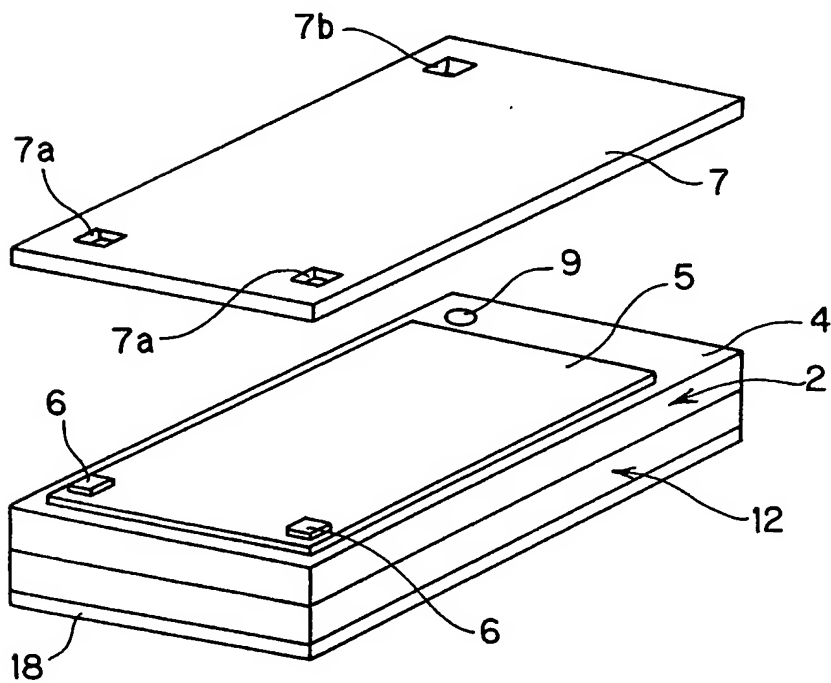


FIG. 4

【図 5】

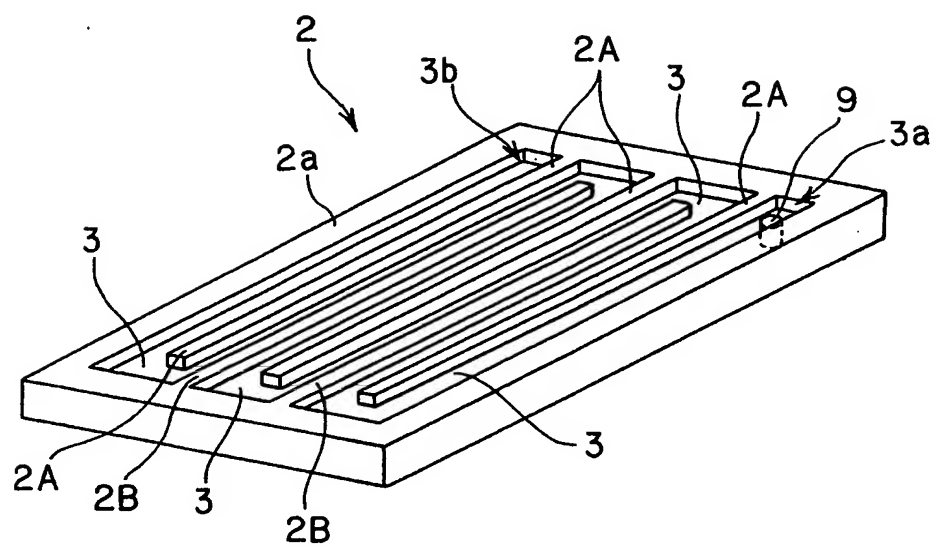


FIG. 5

【図 6】

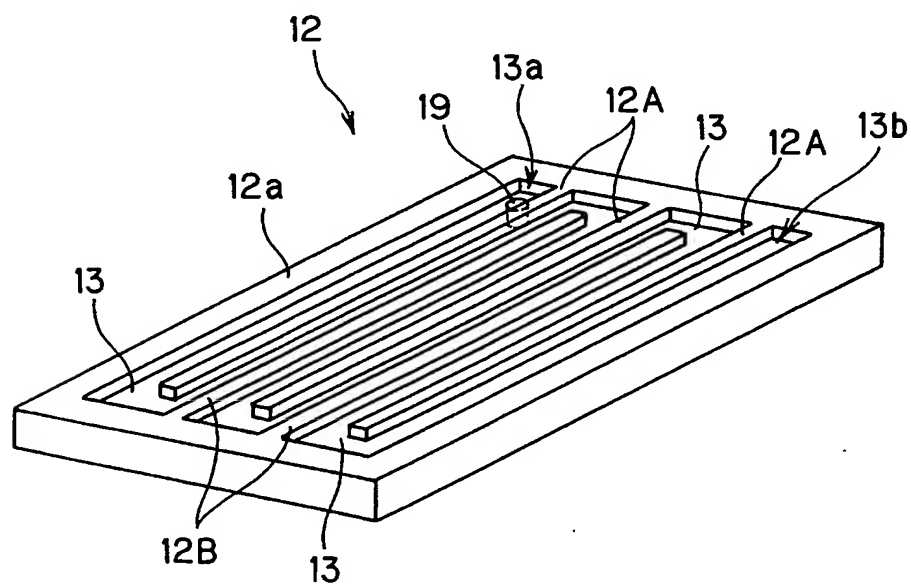


FIG. 6

【図 7】

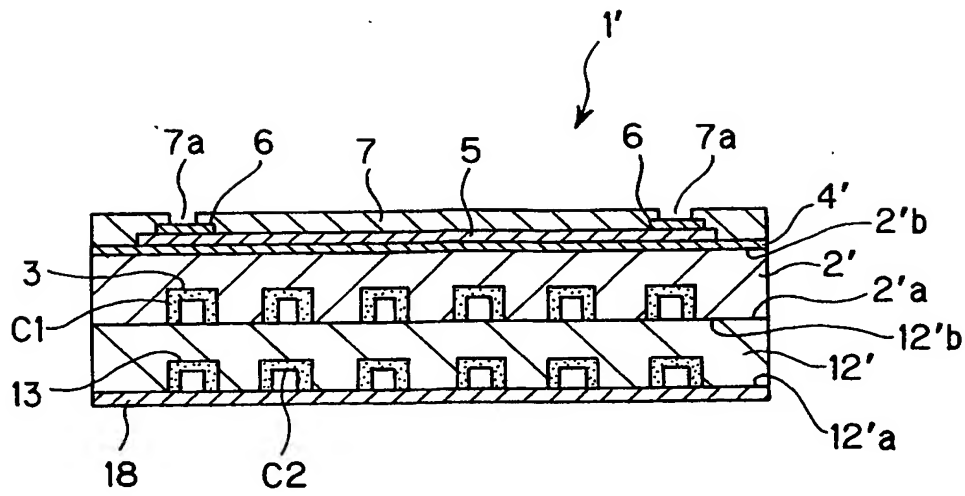


FIG. 7

【図 8】

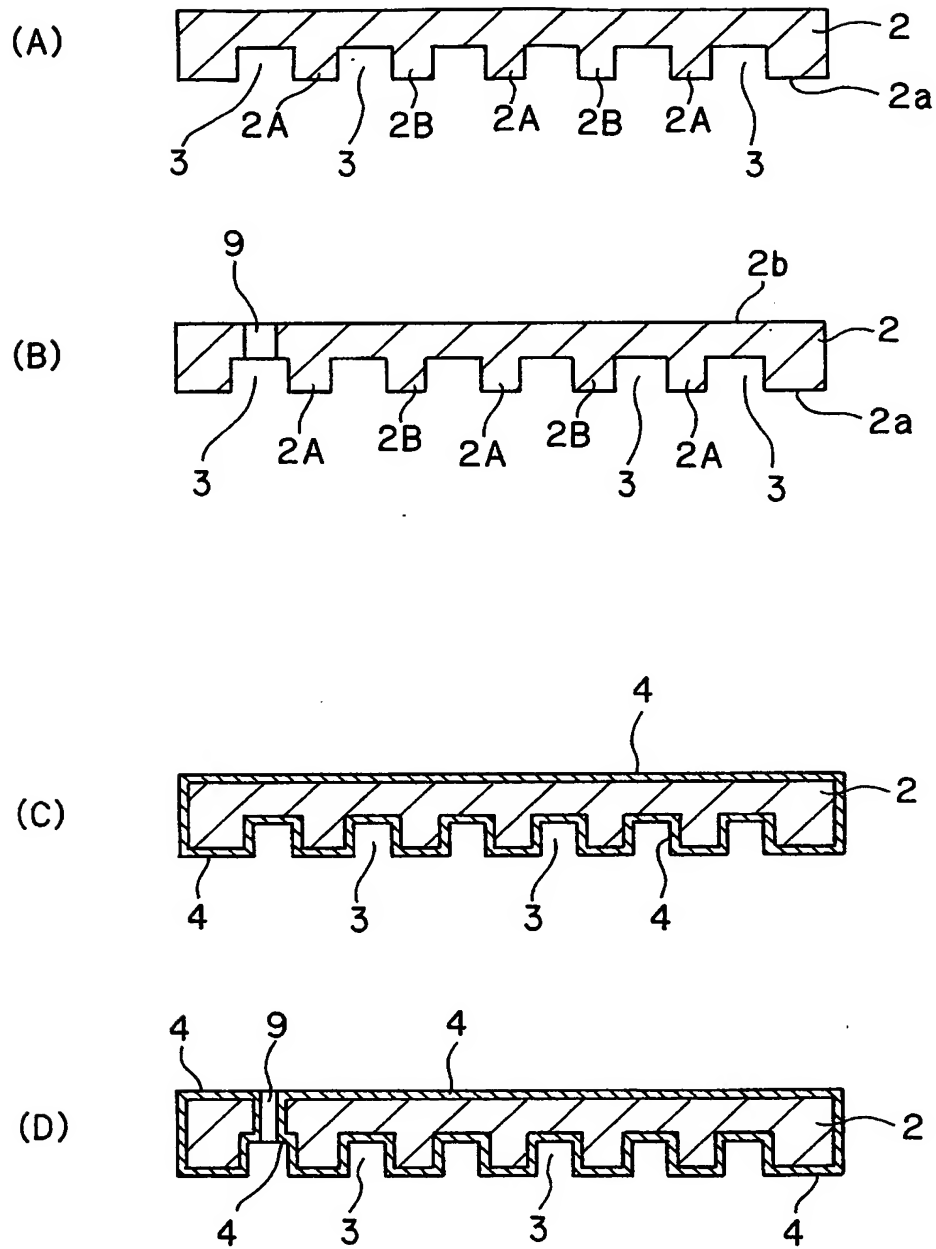


FIG. 8

【図 9】

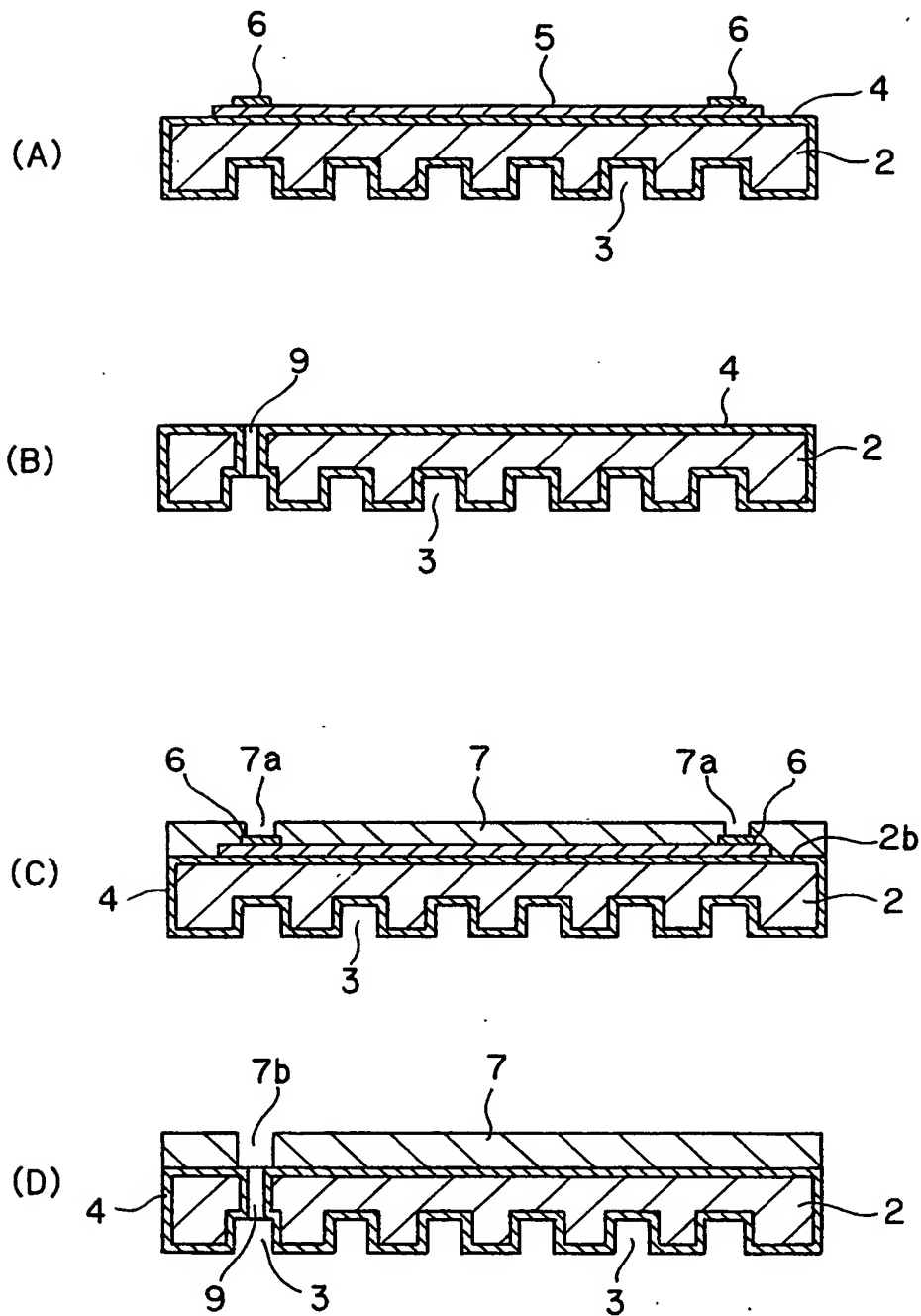


FIG. 9

【図 10】

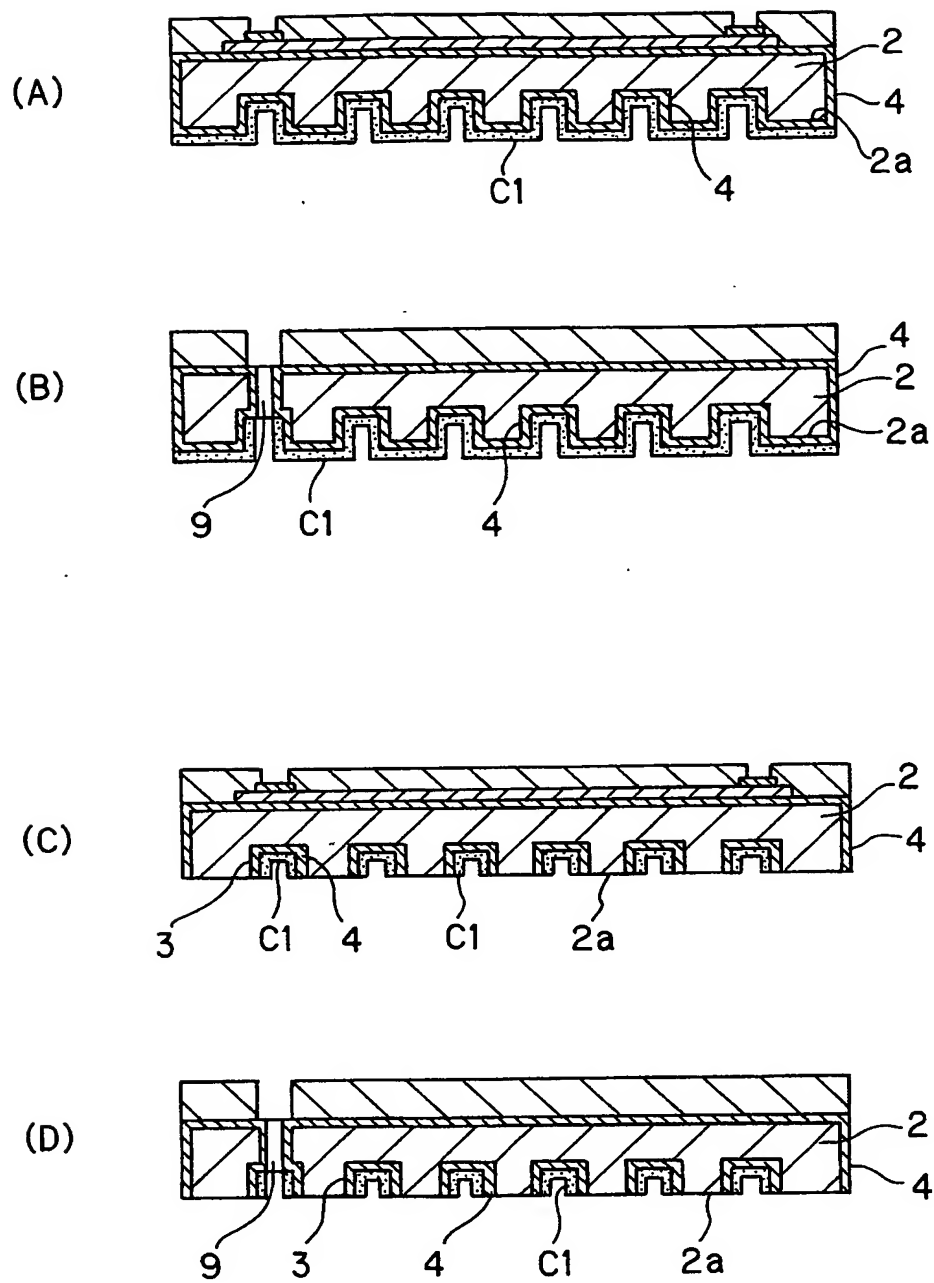


FIG. 10



【図 11】

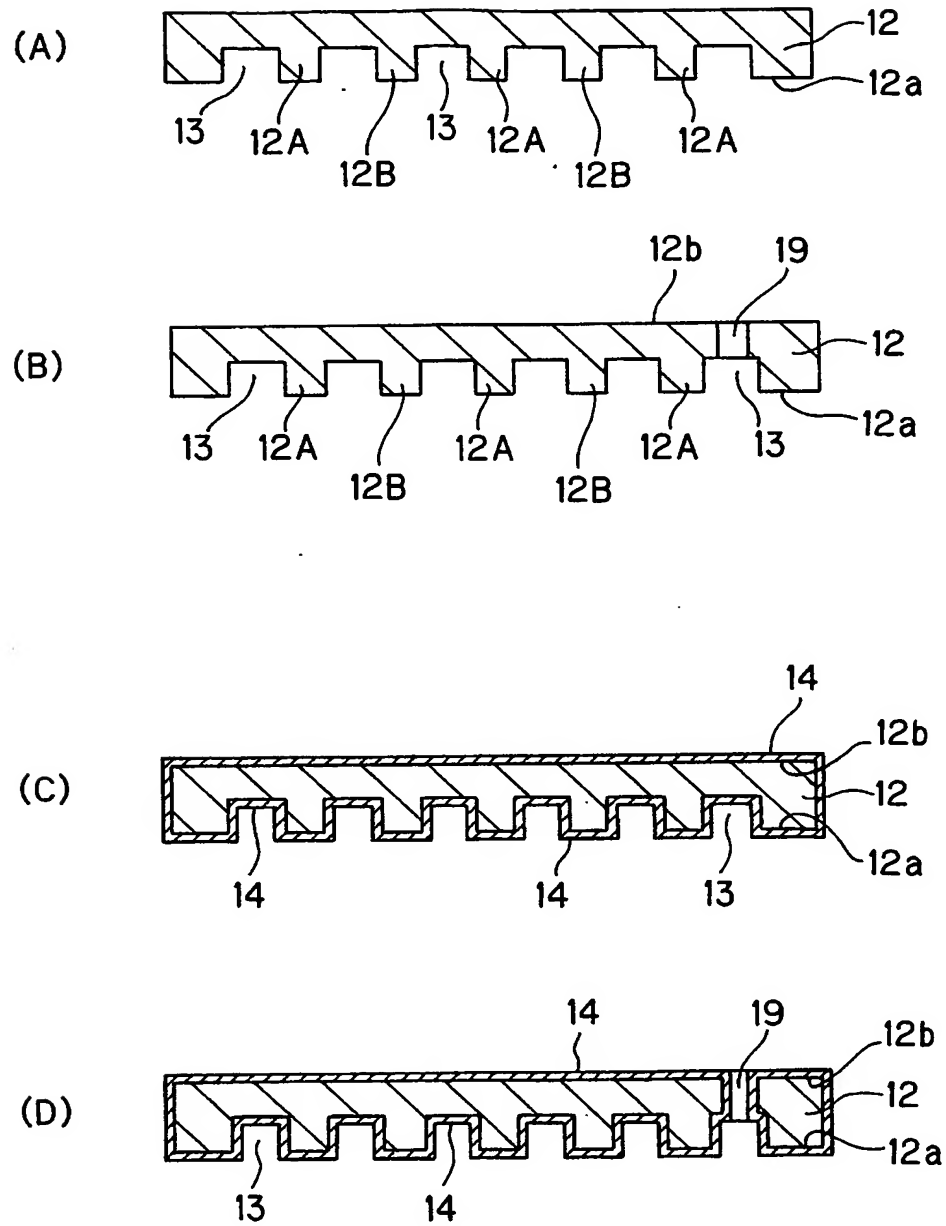


FIG. 11

【図 12】

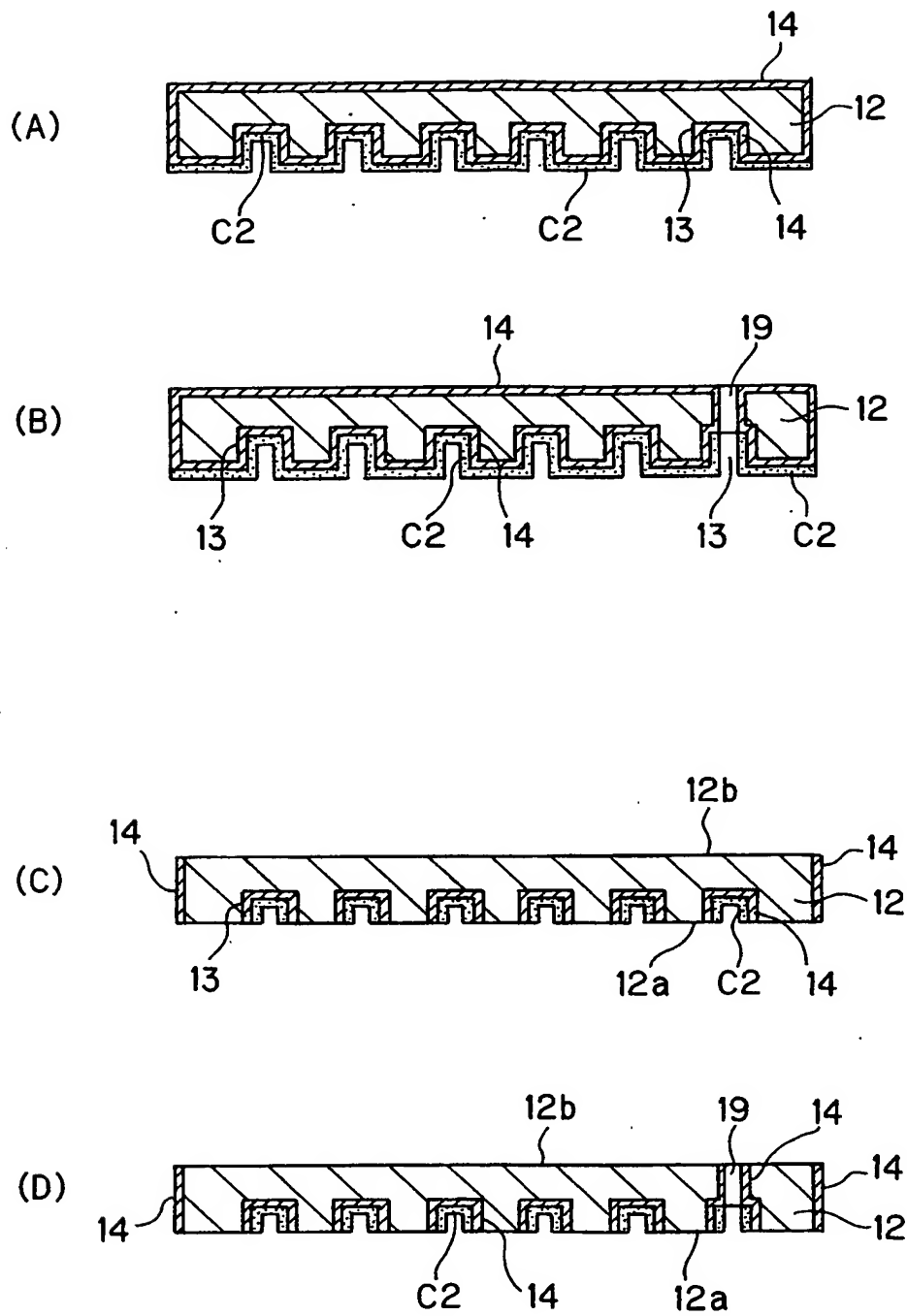


FIG. 12

【図 13】

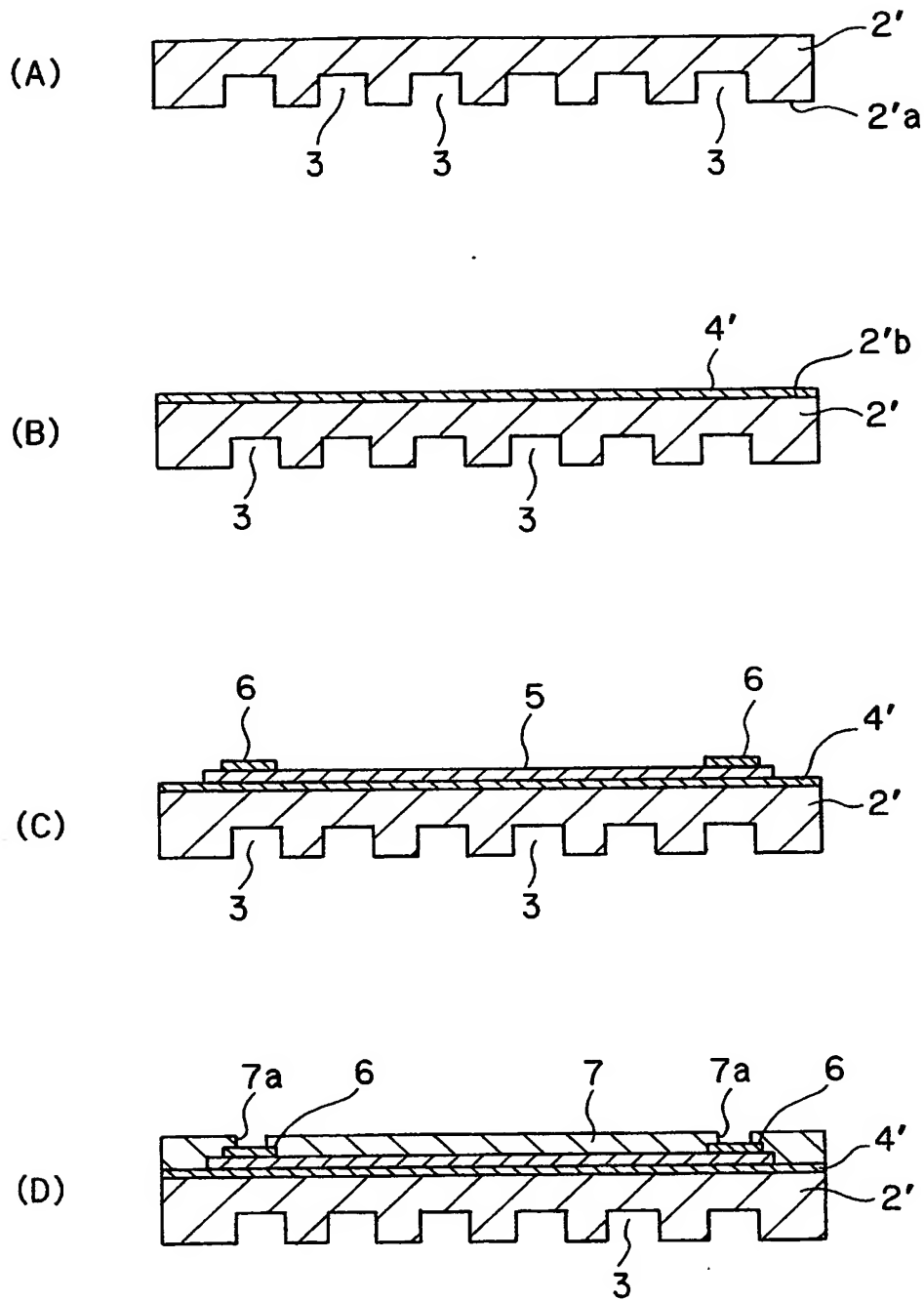


FIG. 13

【図 14】

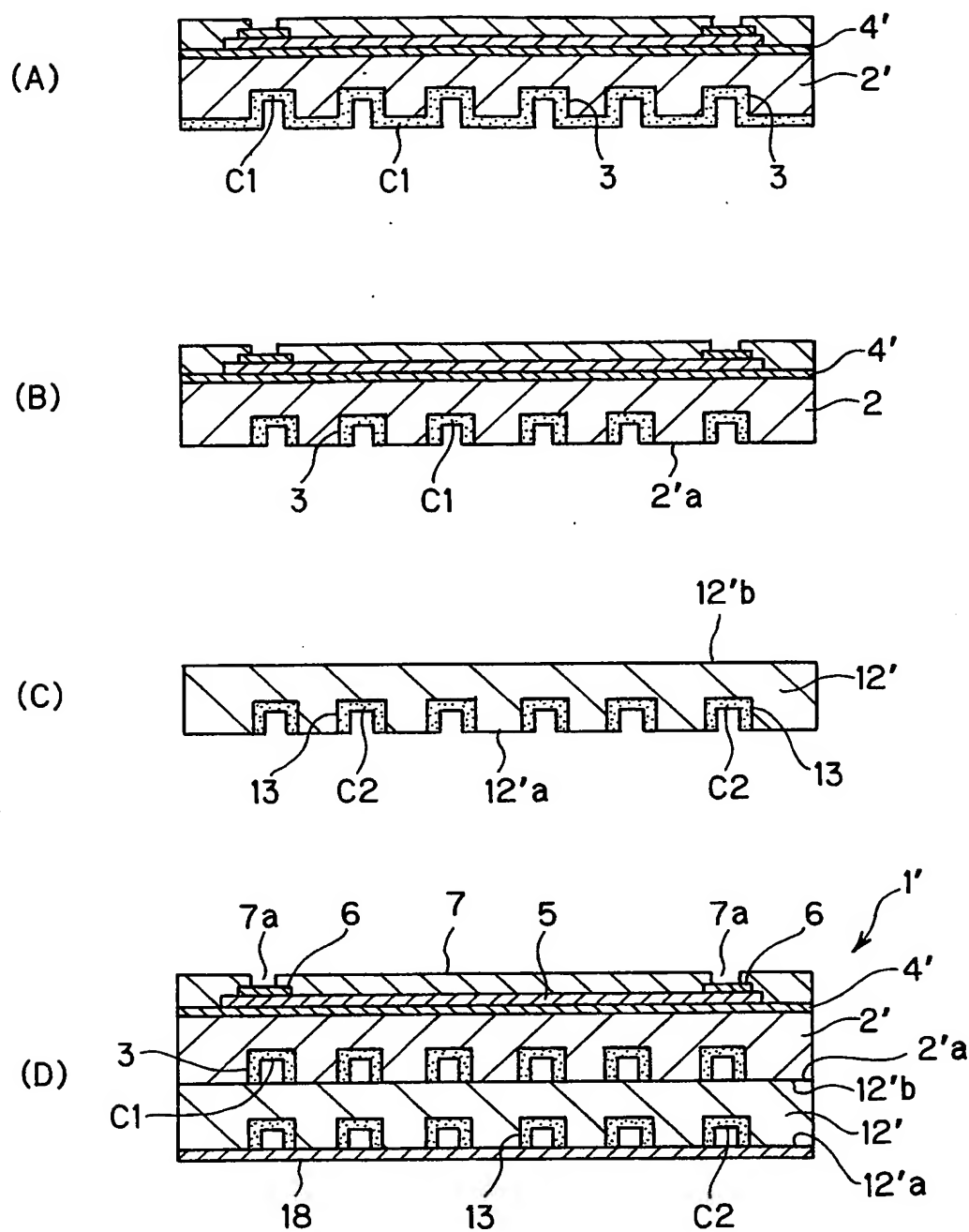


FIG. 14

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小型で高効率の水素製造用改質器を可能とするマイクロリアクターと、このマイクロリアクターを簡便に製造することが可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 マイクロリアクターの構成を、触媒を担持した微細溝部を一方の面に備えた複数の金属基板が微細溝部形成面が同一方向となるように多段に積み重ねられ、各段の金属基板の微細溝部を連絡するための貫通孔が各金属基板に備えられ、少なくとも 1 個の金属基板が微細溝部が形成されていない面に絶縁膜を介して発熱体を備え、多段の最外部に位置して微細溝部が露出している金属基板にガス排出口を有するカバー部材が接合されたものとする。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 1 9 6 4 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 8 9 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
氏 名	太日本印刷株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**